

5

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 10-249210

(43)Date of publication of application : 22.09.1998

(51)Int.Cl.

B01J 35/02  
A01G 31/00  
B01J 2/00  
C02F 1/32  
C03C 11/00

(21)Application number : 09-061132

(71)Applicant : TITAN KOGYO KK

(22)Date of filing : 14.03.1997

(72)Inventor : MASHIMA HIROSHI  
KURIHARA TOKUMITSU  
NAGAOKA SHIGERU

### (54) PHOTOCATALYST, ITS MANUFACTURE AND APPLICATIONS

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a photocatalyst which shows effective fixing properties with a base without lowering the intrinsic activity of a photocatalytic particle and is low-priced and further, can be used for gas and an aqueous solution by fixing the photocatalytic particle to the surface of a hollow glass particle base with an inorganic substance as a binder.

SOLUTION: A hollow glass to be used contains 60-80% of SiO<sub>2</sub> and has a glass particle whose average particulate diameter is 10-500  $\mu$ m with a bulk specific gravity of 0.13-0.70. In addition, a photocatalytic particle is fixed to the surface of a hollow glass particle base with an inorganic substance as a binder to manufacture the photocatalyst. The hollow glass particle base may be a hollow Shirasu balloon and/or its granulated product. Further, the photocatalytic particle is at least, of one type selected from a group of titanium oxide, zinc oxide, iron oxide, potassium titanate, strontium titanate, molybdenum sulfate and indium oxide, and the inorganic substance to be used is silica, alumina, clay or frit.

### LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

5

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平 1 0 - 2 4 9 2 1 0

(43) 公開日 平成 1 0 年 ( 1 9 9 8 ) 9 月 2 2 日

(51) Int. Cl. <sup>6</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
B01J 35/02			B01J 35/02	J
A01G 31/00	601		A01G 31/00	601 A
B01J 2/00			B01J 2/00	B
C02F 1/32			C02F 1/32	
C03C 11/00			C03C 11/00	
審査請求 未請求 請求項の数 1 3 O L (全 9 頁)				

(21) 出願番号	特願平 9 - 6 1 1 3 2	(71) 出願人	0 0 0 1 0 9 2 5 5 チタン工業株式会社 山口県宇部市大字小串 1 9 7 8 番地の 2 5
(22) 出願日	平成 9 年 ( 1 9 9 7 ) 3 月 1 4 日	(72) 発明者	真嶋 宏 山口県宇部市大字小串 1 9 7 8 番地の 2 5 チタン工業株式会社内
		(72) 発明者	栗原 得光 山口県宇部市大字小串 1 9 7 8 番地の 2 5 チタン工業株式会社内
		(72) 発明者	長岡 茂 山口県宇部市大字小串 1 9 7 8 番地の 2 5 チタン工業株式会社内
		(74) 代理人	弁理士 社本 一夫 (外 5 名)

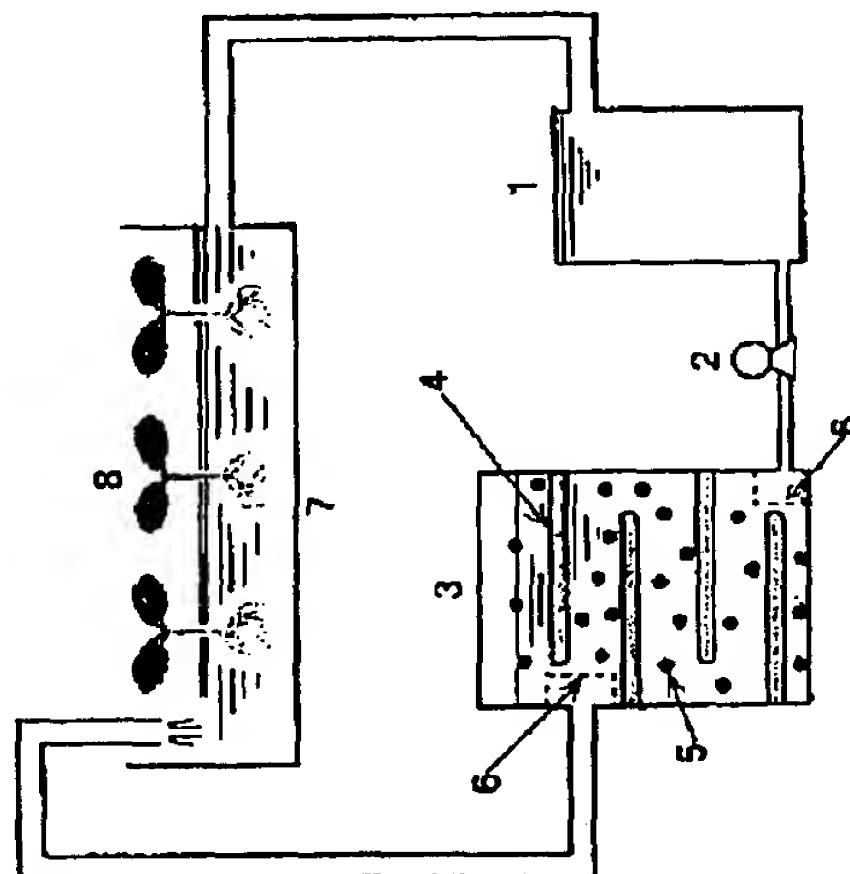
(54) 【発明の名称】 光触媒体及びその製造方法ならびにその用途

(57) 【要約】

【課題】 光触媒粒子の有する活性を低下させることなく、基体との固定性に優れ、安価であり、被処理物との分離・作業性に優れた光触媒体を提供すると共に、環境汚染防止のための方法を提供する。

【解決手段】 中空シラスバルーンを基体としその表面に無機物質を結合剤として光触媒粒子を固定させた光触媒体 5 を用い、これらの光触媒体 5 を含んだ培養液に殺菌灯 4 により紫外線を照射して培養液を殺菌する。

1 培養液  
2 循環ポンプ  
3 殺菌灯  
4 殺菌灯  
5 光触媒体  
6 フォトリタ  
7 水素発生  
8 電極



## 【特許請求の範囲】

【請求項 1】 中空状ガラス粒子基体の表面に、無機物質を結合剤として光触媒粒子を固定させた光触媒体。

【請求項 2】 前記中空状ガラスが  $\text{SiO}_2$  を 60 ~ 80 % 含有し、かつ当該ガラス粒子の平均粒径が 10 ~ 500  $\mu\text{m}$ 、嵩比重が 0.13 ~ 0.70 であることを特徴とする請求項 1 記載の光触媒体。

【請求項 3】 前記中空状ガラス粒子基体が中空シラスバルーン及び／又はその造粒物であることを特徴とする請求項 1 又は 2 記載の光触媒体。

【請求項 4】 前記中空シラスバルーン造粒物の平均粒径が 1 ~ 50 mm であることを特徴とする請求項 3 記載の光触媒体。

【請求項 5】 前記光触媒粒子が酸化チタン、酸化亜鉛、酸化鉄、チタン酸カリウム、チタン酸ストロンチウム、硫化モリブデン、及び酸化インジウムからなる群より選ばれる少なくとも 1 種である請求項 1 乃至 4 のいずれか 1 項に記載の光触媒体。

【請求項 6】 前記無機物質が、シリカ、アルミナ、粘土、及びフリットからなる群より選ばれる少なくとも 1 種である請求項 1 乃至 5 のいずれか 1 項に記載の光触媒体。

【請求項 7】 前記フリットの原料がリンを含有する化合物であることを特徴とする請求項 6 記載の光触媒体。

【請求項 8】 ケイ酸エステル及び水に光触媒粒子を分散させた塗料に、中空状ガラス粒子基体を浸せきしてその表面に前記塗料を付着させた後、100 ~ 900℃で加熱処理する、請求項 1 乃至 5 のいずれか 1 項に記載の光触媒体の製造方法。

【請求項 9】 ケイ酸エステル、水及び有機溶媒に光触媒粒子を分散させた塗料に、中空状ガラス粒子基体を浸せきしてその表面に前記塗料を付着させた後、100 ~ 900℃で加熱処理する、請求項 1 乃至 5 のいずれか 1 項に記載の光触媒体の製造方法。

【請求項 10】 フリット及び光触媒粒子を含むペーストを中空状ガラス粒子基体に付着させた後、450 ~ 1000℃で加熱処理する、請求項 1 乃至 5 のいずれか 1 項に記載の光触媒体の製造方法。

【請求項 11】 請求項 1 乃至 7 のいずれか 1 項に記載の光触媒体を含む容器に、有害ガスを通過させると共に、紫外線を含有した光を前記容器に照射することを特徴とする有害ガスの分解・除去方法。

【請求項 12】 水中に浮遊及び／又は沈降するように比重を調整した請求項 1 乃至 7 のいずれか 1 項に記載の光触媒体に水を通過させると共に、紫外線を含有した光を照射することを特徴とする水の浄化方法。

【請求項 13】 水中に浮遊及び／又は沈降するように比重を調整した請求項 1 乃至 7 のいずれか 1 項に記載の光触媒体に培養液を通過させると共に、紫外線を含有した光を照射することを特徴とする水耕栽培培養液の殺菌

方法。

## 【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、中空状ガラス粒子の基体上に光触媒粒子を固定させてなる光触媒体及びその製造方法並びにその用途に関する。

【0002】

【従来の技術】光触媒粒子にそのバンドギャップ以上のエネルギーを持つ波長の光を照射すると光励起によって伝導帯に電子を、価電子帯に正孔を生じ、電子の強い還元力や正孔の強い酸化力を各種反応に利用できることはよく知られたことである。この際、光触媒粒子それ自体は微粒子でありそのまま光触媒として用いると反応後の固気分離や固液分離が困難なため、光触媒粒子より大きな基体上に光触媒粒子を固定させて利用する試みがなされている。

【0003】基体上に光触媒用粒子を固定させる方法として、例えば以下のものが提案されている。

【0004】(1) ニトロセルロース、ガラス、ポリ塩化ビニル、ナイロン、メタクリル樹脂、ポリプロピレン等の光透過性物質材料からなるフィルム状、ビーズ状、ボード状、繊維状等の形状の基体に酸化チタン微粉末を付着させる方法（特開昭 62 - 66861）。

【0005】(2) 多孔性ガラス支持体にチタン（IV）テトラブトキシオキサイドのアルコール溶液を含浸し、加熱して、アナターゼ型の酸化チタンにすることによって多孔性ガラス支持体に保持・固定する方法（特開平 2 - 50154）。

【0006】(3) 色素又は金属錯体などの光増感剤を側鎖として持つ多孔性高分子膜（例えばポリフッ化エチレン樹脂）中に圧入、含浸、付着等の方法により、半導体触媒粉末を保持・固定する方法（特開昭 58 - 125602）。

【0007】(4) ポリプロピレン繊維あるいはセラミックスからなる濾過フィルターに酸化チタンを固定する方法（特開平 2 - 68190）。

【0008】(5) 石英、ガラス、プラスチックの繊維のからみの中に酸化チタン粉末を保持・固定しその両面を光透過性のガラスでおさえつける方法（アメリカ特許 4888101）。

【0009】(6) アルミナ基板に白金をスパッタリング法により固着させ、その上にアナターゼ型の酸化チタン粉末とメチルメタクリレートの有機溶媒溶液との混合分散液をスピンコーティング法により塗着し、しかるのちに結着剤としてのメチルメタクリレートを加熱分解するとともに、アナターゼ型の酸化チタンをルチル型の酸化チタンにする方法（Robert E. Hetrick, Applied Physics Communications, 5, (3), 177-187 (1985)）。

【0010】(7) ポリエステル布の表面に酸化チタンを低温溶射方法で溶射固定する方法(桜田司、表面技術 41 巻、10 号、P 60 (1990))。

【0011】しかしながら、光触媒粒子を基体へ固定するための上記公知の方法には、それぞれ以下の欠点があった。

【0012】まず、(1)、(3)、(4)、(5)などの有機物をバインダーとする固定では、光触媒粒子の光触媒作用で大部分の有機物が分解されるので、長期使用時の固定は信頼性が無い。また、(2)の方法は、高価な有機チタン化合物を原料とする上に、破損し易いガラスに直接固定させているため、強度の信頼性が低い。一方、(6)及び(7)の方法は固定の際に非常に高温になり、光触媒粒子の高い光触媒活性が失われるので好ましくない。

【0013】その他、よく使用される方法として、単に無機多孔質体、繊維にスラリ状の酸化チタンを含浸、固定させる方法、及びシリカ系、アルミナ系等のアルカリ塩を加水分解や加熱溶融させたバインダーを使用する方法等があるが、前者では酸化チタン粒子が固定されていないために、振動、衝撃で容易に脱落するし、後者では触媒を固定するためのバインダーによって、触媒表面が被覆されて活性が大部分失われるという問題があった。

【0014】また、これらの方法では加工が困難なために、コストがかさむ一方、光エネルギーを充分に利用できないという問題があった。

【0015】さらに、近年、環境汚染防止と関連して光触媒粒子の適用範囲はとみに増大している。これに関連し、その光触媒機能を損なうことなく、安価にて強固に、かつ長期間にわたって固定させる方法が求められているが、従来の方法は必ずしも満足できるものではなかった。また、光触媒体の基体についても安価で光触媒粒子との固定性に優れ、被処理物との分離操作を容易にするものが求められるが、従来のものはこれらの要求を十分に満足するものではなかった。

【0016】一方、上記環境汚染防止に関連して、光触媒粒子を用いてアルデヒド、メルカプタン、アンモニア等の有害ガスを分解・除去したり、工場排水、鉱業排水、湖沼、海水等の汚水を浄化したり、又、水耕栽培培養液を殺菌する簡便な方法が要望されている。

【0017】特に、水耕栽培は、農業における省資源、省エネルギー及び生産量の増加を目的とした野菜や花卉の生産方式の一つであり、近年急速に普及している。

【0018】水耕栽培では、作物を収穫した後、使用していた培養液を廃棄しており、これが地下水の汚染や河川・湖沼の富栄養化の原因となっている。従って上記培養液のリサイクル技術を確立することは、資源の節減と環境汚染防止の観点から有効な手法となる。培養液のリサイクルを考える場合、肥料成分の調整以外に栽培中に混入した植物病原菌の除去を行うことが最も重要であ

る。

【0019】従来の水耕栽培における植物病原菌の除去技術は、(1)薬剤投与、(2)紫外線照射、(3)オゾン、(4)加熱法、(5)超音波法等があるが、(1)は薬剤を培養液に混合する使用登録は認められていないこと、(2)は電力、ランプ交換などランニングコストが高く、(3)はランニングコストは安いものの、作物の生育に必要な培養液中の鉄やマンガンが不溶化してしまう、(4)は全処理時間(加熱と冷却)が長く、ランニングコストが高い、(5)は効果が明らかでない、という短所があった。

【0020】

【発明が解決しようとする課題】本発明は上記課題に鑑みてなされたものであり、光触媒粒子の有する活性を低下させることなく、基体との固定性に優れ、安価であり、ガスならびに水溶液の両者に利用でき、これら被処理物との分離・作業性に優れた光触媒体とその製造方法を提供すると共に、上記光触媒体を利用した環境汚染防止のための簡便な方法を提供することである。

【0021】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、上記視点より鋭意研究を行い、まず基体の適性について研究を重ねた結果、中空状ガラス粒子が好適材料であるとの知見を得、また後述する中空シラスバルーンがより好ましい材料であるとの知見を得、さらにこの中空シラスバルーンと光触媒粒子とを結合させるための相性のよい結合剤を見だし、これらの知見に基づいて本発明を完成させたものである。

【0022】すなわち、本発明の光触媒体は、中空状ガラス粒子基体の表面に、無機物質を結合剤として光触媒粒子を固定させたことを特徴とする。

【0023】また、前記中空状ガラスは、 $\text{SiO}_2$ を60～80%含有し、かつ当該ガラス粒子の平均粒径を10～500 $\mu\text{m}$ 、嵩比重を0.13～0.70とすることができる。

【0024】また、前記中空状ガラス粒子基体を中空シラスバルーン及び／又はその造粒物とすることができる。

【0025】さらに、前記中空シラスバルーン造粒物の平均粒径を1～50mmとすることもできる。

【0026】また、前記光触媒粒子を、酸化チタン、酸化亜鉛、酸化鉄、チタン酸カリウム、チタン酸ストロンチウム、硫化モリブデン、及び酸化インジウムからなる群より選ばれる少なくとも1種とすることができる。

【0027】また、前記無機物質を、シリカ、アルミナ、粘土、及びフリットからなる群より選ばれる少なくとも1種とすることができる。

【0028】さらに、前記フリットの原料をリンを含有する化合物とすることができる。

【0029】一方、本発明の光触媒体の製造方法は、ケイ酸エステル及び水に光触媒粒子を分散させた塗料に、

10

20

30

40

50



中空状ガラス粒子基体を浸せきしてその表面に前記塗料を付着させた後、100～900℃で加熱処理することを特徴とする。

【0030】また、本発明の光触媒の製造方法は、ケイ酸エステル、水及び有機溶媒に光触媒粒子を分散させた塗料に、中空状ガラス粒子基体を浸せきしてその表面に前記塗料を付着させた後、100～900℃で加熱処理することを特徴とする。

【0031】さらに、本発明の光触媒体の製造方法は、フリット及び光触媒粒子を含むペーストを中空状ガラス粒子基体に付着させた後、450～1000℃で加熱処理することを特徴とする。

【0032】一方、本発明の有害ガスの分解・除去方法は、前記の光触媒体を含む容器に、有害ガスを通過させると共に、紫外線を含む光を前記容器に照射することを特徴とする。

【0033】また、本発明の水の浄化方法は、水中に浮遊及び／又は沈降するように比重を調整した前記の光触媒体に水を通過させると共に、紫外線を含む光を照射することを特徴とする。

【0034】さらに、本発明の水耕栽培培養液の殺菌方法は、水中に浮遊及び／又は沈降するように比重を調整した前記の光触媒体に培養液を通過させると共に、紫外線を含む光を照射することを特徴とする。

【0035】

【発明の実施の形態】本発明において用いる中空状ガラス粒子基体は、ケイ酸塩ガラス粉末等を利用して人工的に製造したものだけでなく、シラスバルーンのような、天然物を熱処理したものを使用することができる。

【0036】ここで、シラスバルーンとは、シラス中に含まれる火山ガラス微細粒子を1000℃前後で短時間加熱処理することによって得られた微細なガラス質（SiO<sub>2</sub> 60～80％）からなる、平均粒径が10～500μm、嵩比重が0.13～0.70の球形の中空体粒子である。シラスバルーンは容積比重が極めて小さく、かつ不燃性で、融点が高いため高温下においても不活性であり、有毒ガスを発生せず、軽量で断熱性、遮音性、耐熱性等に関して優れた性質をもつ素材である。

【0037】シラスバルーンの原料としてはシラス中に含まれる火山ガラスのうちでも透明で平滑表面を有する肉厚塊状火山ガラスを多く含むものがバルーンの形状、比重、強度の点で望ましい。

【0038】中空シラスバルーンでなく、多孔質火山噴出物それ自体に光触媒粒子を付着させた光触媒体では、細孔を完全に被覆しにくいため、これを排水処理などに使用する時には光触媒体内部に液が浸透し、十分な処理ができないこともあるため好ましくない。これに対し、中空シラスバルーンでは表面平滑性に富んでいるためこのような心配は遥かに少ない。

【0039】また、後述するように、光触媒体とガスお

よび水溶液の被処理物との分離を容易にするため、またカラム中で使用することの簡便性等のため、シラスバルーンを造粒した造粒シラスバルーンを基体とするとより好ましい。

【0040】光触媒粒子は、酸化チタン、酸化亜鉛、酸化鉄、チタン酸カリウム、チタン酸ストロンチウム、硫化モリブデン、及び酸化インジウムの少なくとも1種を用いることができ、中でも酸化チタン、酸化亜鉛及びチタン酸ストロンチウムが好ましく、特に酸化チタンが好ましい。また、チタン酸カリウム等からなるチタン酸繊維を使用することもできる。さらにそれらの光触媒粒子に適当なドーハントを添加したものも用いることができる。

【0041】光触媒粒子が酸化チタンの場合はアナターゼ型が好ましく、比表面積は20m<sup>2</sup>/g～500m<sup>2</sup>/gが好ましく、特に100m<sup>2</sup>/g～400m<sup>2</sup>/gがさらに好ましい。また酸化チタン粒子径は、一次粒径で0.01μm～1μmが好ましく、さらに好ましくは0.02μm～0.1μmであって、その造粒物や焼結体でも良い。造粒物や焼結体にして粒径を大きくすると、用途によって無機物質の膜厚が比較的大きい場合は、膜より頭出しするため光触媒活性が有効に現れる。

【0042】酸化チタンには、W、Sn、S、Mo、V、Mn及びZn等の触媒活性を向上させる金属酸化物を含有させることも好ましい。

【0043】酸化チタン同様に他の光触媒粒子においても純度は特に規定されず、必要によってはバンドギャップの調整を目的に適当な不純物を添加して用いることができる。

【0044】また本発明の光触媒体にはAg、Cu、Zn等の抗菌物質及び活性炭やゼオライト等の有害物質を吸着させる機能性物質を含有させることもできる。

【0045】無機物質はシリカ、アルミナ、粘土、及びフリットがよく、中でもシリカ、フリット、粘土が好ましく、シリカが最も好ましい。

【0046】本発明の光触媒体において、基体が中空シラスバルーンであり結合剤である無機物質がシリカの場合、基体であるシラスバルーン表面の光触媒粒子含有のシリカ膜と、シリカを主成分とするシラスバルーンとの固定性は特に良好である。膜厚が厚くなると光触媒効果に対して無駄であり、膜強度も低下する傾向があることより膜厚は50μm以下であることが好ましい。一方膜厚が0.1μmより薄くなると結合剤としての役割を果たさなくなるため膜厚は0.1μm以上が好ましく、1μm以上がより好ましい。また、光触媒粒子を含有したシリカ膜中の光触媒粒子の割合は、10～90重量％が好ましく、より好ましくは20～85重量％、最も好ましくは40～80重量％である。

【0047】一方、本発明の光触媒体の製造方法に用いるケイ酸エステルとしては、公知のいずれのものも使用

できるが、ケイ酸メチル、ケイ酸エチル、ケイ酸ブチルが好ましく、ケイ酸エチルが最も好ましい。

【0048】本発明にかかる製造方法においては、ケイ酸エステルを加水分解して得られるシリカゾルとアルコールに有機溶剤を加えることで、塗料としての粘度、分散性、乾燥速度を改善することができる。有機溶剤の種類は代表的なものとしては、セロソルブ類、カルピトール等、アルコール類が挙げられる。セロソルブ類ではアルキル基を有するものが好ましく、特にブチル基を有するブチルセロソルブが好ましい。カルピトール類では、カルピトールおよび酢酸カルピトールが好ましい。アルコール類ではエタノール、ブタノールが好ましい。

【0049】塗料に添加する水はケイ酸エステルの加水分解に使用されるものであるが、塗料中での酸化チタンの分散性、塗膜強度を上げるためには塗料 pH は酸性が好ましく、pH 4 以下がより好ましく、pH 2 以下が特に好ましい。塗料 pH を低下させる方法としては、酸化チタン粒子の表面に硫酸根を付着させたり、酸化チタン自体の酸性が弱い場合、水に少量の酸を添加して塗料 pH を下げることが好ましい。水に添加する酸は塩酸、硫酸、硝酸等いずれも使用できる。

【0050】前記製造方法は基体となる中空状ガラス粒子基体の表面に光触媒粒子を含有したシリカ膜を形成させる。該シリカ膜を作製するための塗料の配合割合は、光触媒粒子 100 重量部に対し、ケイ酸エステルとしてケイ酸エチルを使用した場合、ケイ酸エチルは 30 ~ 3200 重量部、好ましくは 60 ~ 1400 重量部、更に好ましくは 80 ~ 520 重量部であり、ケイ酸エステルとしてケイ酸メチル、ケイ酸ブチルを使用した場合、好ましい量はそれぞれの分子量の比に対応した係数、0.73、1.54 をケイ酸エチルでの数値に乗じた値となる。溶剤は 0 ~ 1000 重量部、好ましくは 0 ~ 500 重量部、また水は 10 ~ 1100 重量部、好ましくは 20 ~ 500 重量部、更に好ましくは 30 ~ 200 重量部である。

【0051】上記の配合割合において、光触媒粒子が該配合割合より少なくなると、膜としての光触媒活性が低くなり、該配合割合より多くなるとシリカ膜の付着性、強度が劣るので好ましくない。

【0052】固定後の加熱処理は一般的には 100 ~ 900℃ が好ましいが、100℃ 未満ではシリカゾルのゲル化に長時間を要し、膜強度を得にくいため、100 ~ 500℃ が特に好ましい。

【0053】本発明の光触媒体の結合剤をシリカとした場合は、ケイ酸エステルの加水分解で生成したシリカゾルからの脱水やアルコールの蒸発、及び有機溶剤の蒸発で多孔質となったシリカ膜に包含された光触媒粒子が雰囲気中のガス、表面に付着した細菌等と接触し易いため、これらを効率よく分解、殺菌することが可能となる。

【0054】また、光触媒粒子の有する活性を低下させ

ることなく、基体との固定性に優れ、安価であるという観点から、粘土、フリットの少なくとも 1 種の結合剤を用いることもできる。

【0055】すなわち、粘土、フリット及び光触媒粒子、もしくはフリット及び光触媒粒子からなる粉末を混合し、水又は有機溶媒を用いてペースト状に練り、これをバットにとり、この中に中空状ガラス粒子基体（特に、中空シラスバルーン及び／又はその造粒物）の適量を入れ、横振動を与えることにより基体表面への光触媒粒子の固定を進行させ、これを 450 ~ 1000℃、好ましくは 450 ~ 800℃、さらに好ましくは 450 ~ 600℃ で加熱させることができる。フリットはリンを含有する化合物が好ましく、融点を低くできる利点から、代表的には  $\text{Li}_2\text{O}$  -  $\text{Na}_2\text{O}$  -  $\text{B}_2\text{O}_3$  -  $\text{Al}_2\text{O}_3$  -  $\text{P}_2\text{O}_5$  の組成を持つものがさらに好ましい。また加熱温度が 450℃ より低くなるとフリットの融点より低くなるため、光触媒粒子が基体上に固定されず、1000℃ より高くなると光触媒粒子の活性が低くなるので好ましくない。また、粘土は特に限定されないが、粘土を入れた場合にはペーストの作成が容易となる。

【0056】本発明はまた、前記光触媒体を用いた有害ガスの分解・除去方法に関するものであり、ここでいう有害ガスとは、アルデヒド、メルカプタン、アンモニア、及び  $\text{NO}_x$  等を含むものである。

【0057】該光触媒体は光触媒粒子の種類によって、黄色、茶色、及び白色を呈するものであるので、公園や街路樹等の適当な場所にそのまま配置しても、美観を損ねることなく使用することができる。また、光触媒体の交換を容易にしたり、風により光触媒体が移動したりすることを避けるために、紫外線を透過する容器及び袋等に光触媒体を入れ、これを適当な位置に配置して使用することもできる。さらに、簡便かつ安価であり、しかも効率良く有害ガスを分解・除去するためには、光触媒体をカラム中に入れて使用するのがよい。すなわち、紫外線を透過させる材質のカラム中に光触媒体を入れ、この中に有害ガスを強制もしくは自然通過させ、太陽光もしくは紫外線を含有したランプを照射することにより有害ガスを分解・除去する方法である。該光触媒体でシラスバルーンを基体とした場合は、軽量であるので、カラム中で使用してもガスの流動が容易であり、光触媒体の交換も容易となる。カラムを用いる場合には、造粒シラスバルーンを基体とした光触媒体であれば、カラムからの光触媒体散出防止フィルターも特殊なものを必要とせず、目開き 0.5 mm 程度のメッシュで十分である。

【0058】また、該光触媒体は紫外線を透過させる材質のフレーム等に入れて使用することもできる。これらは持ち運びが容易であり、設置、及び光触媒体の交換が容易であるという特徴を有する。

【0059】さらに、本発明の光触媒体は、無機物質や

光触媒粒子の量によって見かけ比重を水よりも大きくも小さくもできるため、水中に浮遊及び／又は沈降することが可能で、水の浄化や水耕栽培培養液の殺菌などに幅広く使用できる。また、カラム中、好ましくは紫外線を透過させる材質のカラム中で使用することにより、ガスや水溶液の流動も容易であり、あるいは軽量であることを利用して液面近傍に浮遊させることにより、太陽光を有効に利用することができる。

【0060】本発明の光触媒で、軽量の中空シラスバルーンを基体として用いる場合には、結合剤を含む光触媒粒子の付着量を適当に選択して得られることで、その光触媒の見かけ比重を任意に調整することができる。見かけ比重が1より大であると、光触媒が水底に沈むのに対し、1以下であると水の流出口にネットを張って光触媒の流出防止を講ずる必要はあるが、処理水中を光触媒が浮遊したり、浮上したりして液との接触が一層よくなり、光触媒機能の向上につながる。本発明で取扱う中空シラスバルーンの性状は本目的に適するものである。

【0061】また、ここでいう水とは、工場排水、鉱業排水、工業用水、農業用水、飲料水、湖沼、河川水、海水等を含むものである。これらの存在する湖岸、川岸、海岸、流水路、貯水槽内、濾過器内、下水道、あるいは水棲生物の飼養域内に本発明の光触媒を用いて水の浄化を行うに当たり、これらの水と接触しうる箇所に、前記光触媒を設置したり、あるいは前記の光触媒を水に投入したりして配置する。次に、配置した光触媒に紫外線を含有した光を照射させ、水を浄化する。紫外線を含有した光としては、例えば、太陽光や蛍光灯、ブラックランプ、キセノンフラッシュランプ、水銀灯などの光があげられる。

【0062】特に、300～400nmの紫外線を含有した光が好ましい。紫外線を含有した光の照射量や照射時間などは汚水の汚染の程度によって適宜設定できる。光触媒に紫外線を含有した光を照射させる方法は適宜選択できるが、例えば、水面上部から照射したり、汚水の中に光源を設置して照射したり、水槽内の汚水を浄化する場合には、水槽の側面部から照射したりすることもできる。また、本発明の光触媒を汚水と接触しうる箇所に配置し、次いで、該光触媒に紫外線を含有した光を照射すると、照射を受ける箇所では、該光触媒の光触媒機能によって該汚水を浄化でき、また、紫外線を含有した光の照射を受けない同じ反応系内の箇所では、予め水質浄化機能を有する微生物を光触媒に付着させることによって、該微生物による浄化を行うことができる。

【0063】前記汚水の浄化方法における対象処理物について言えば、水中に残っている遊離塩素やトリハロメタン等の有機物を分解・除去することができ、また、水質汚濁防止法の改訂によって規制が強化された鉱業排水

中に含まれるセレンの除去にも利用できる。

【0064】後者の場合、鉱業排水中に光触媒を投入し太陽光を利用する方法、また、カラム中に本発明の光触媒を入れ、この中に鉱業排水を通過させ紫外線含有照射ランプを当てる方法等により、6価のセレンを4価もしくは0価に還元して回収するものである。

【0065】また、本発明の光触媒を用いた汚水の浄化方法の応用として、該光触媒を投入した水中に配管を浸せきして、有害ガスを通過させバブリングさせることで有害ガスを分解させることもできる。

【0066】さらに装置的には紫外線を含有した光の光触媒への照射効率を高めるため、光の反射板を設けたり、容器内壁面を鏡面仕上げとしたり、容器内壁面に鏡もしくはこれに類するものを設置したりすることもできる。

【0067】さらに、本発明の水耕栽培培養液の殺菌方法において、光触媒活性を促す光源としては、紫外線ランプが望ましいが従来の強度は必要なく、ランニングコストの削減ができる。また、本発明の光触媒を培養液容器とは別の容器に紫外線照射装置と共に設け、培養液容器と結合してポンプで循環させれば、殺菌効果は一層効率的であり培養液容器のメンテナンスも向上する。本発明の光触媒を用いた水耕栽培培養液の殺菌方法の具体例として、図1の装置を示す。

【0068】図1の装置においては、上流側から下流側にかけて、それぞれ、培養液タンク1、循環ポンプ2、殺菌タンク3、及び植物8を有する水耕栽培槽7が連結して設けられている。前記殺菌タンク3内には殺菌すべき培養液が満たされ、該培養液中には光触媒5が浮遊／沈降している。また前記殺菌タンク3内には、紫外線殺菌灯4が上下方向にほぼ等間隔に水平に設けられ、該タンク3の入口と出口にはフィルター6が設けられている。

【0069】図1の装置においては、培養液タンク1から循環ポンプ2によって培養液が殺菌タンク3に送り込まれ、殺菌タンク3内で紫外線殺菌灯4により紫外線照射された光触媒5の光触媒効果により、培養液が殺菌される。殺菌された培養液はフィルター6を通過して、植物8を有する水耕栽培槽7に送り込まれる。水耕栽培により生じた植物病原菌を含む溶液は、前記の培養液タンク1に循環して送り込まれ、前記処理が繰り返される。

【0070】この装置では、ランニングコストが安く、効率的に殺菌を行うことができ、培養液容器のメンテナンスも向上する。

【0071】以下に実施例を挙げて、本発明の内容をより詳細に説明するが、これら実施例はあくまでも例示であり、本発明の範囲はこれに限定されるものではない。

【0072】

【実施例】

実施例1

10

20

30

40

50



酸化チタン（アナターゼ型 比表面積 $330\text{m}^2/\text{g}$ ） $6\text{g}$ 、ケイ酸エチル $9\text{g}$ 、塩酸 $0.5$ モルを添加した水 $3\text{g}$ 、ほう酸 $0.12\text{g}$ 及びブチルセロソルブ $6\text{g}$ を、 $3\text{mm}$ のガラスビーズ $90\text{g}$ とともに $120\text{ml}$ のマヨネーズ瓶に仕込み、レッドデビル社製のペイントコンディショナーで $10$ 分間分散、混合して、シリカゾルを含有する塗料とした。

【0073】平均粒径 $5\text{mm}$ の造粒シラスバルーンを基体として、前記塗料中に浸せきし、ふるいにて塗料と光触媒粒子が固定した造粒シラスバルーンとを分離した。

【0074】一昼夜風乾後、 $150^\circ\text{C}$ で焼き付けして光触媒粒子含有のシリカ膜を基体に固定化した後、 $90^\circ\text{C}$ の温水で洗浄して、ほう酸を除去した。これを $110^\circ\text{C}$ で乾燥後、 $400^\circ\text{C}$ で $1$ 時間の熱処理を行い光触媒体を得た。

#### 【0075】実施例2

実施例1において、塗料中の酸化チタン量を $2.6\text{g}$ とする以外は同様にして行った。

#### 【0076】実施例3

実施例1において、光触媒粒子を酸化亜鉛とする以外は同様にして行った。

#### 【0077】実施例4

実施例1において、光触媒粒子をチタン酸ストロンチウムとする以外は同様にして行った。

#### 【0078】実施例5

実施例1において基体に平均粒径 $180\mu\text{m}$ のシラスバルーンを用いる以外は同様にして行った。

#### 【0079】実施例6

実施例1の酸化チタン粉末 $6\text{g}$ とリン酸エステル系フリット $4\text{g}$ をコーヒーマイルで混合後、この混合粉末をバット上に広げた。基体である平均粒径約 $2\text{mm}$ の造粒シラスバルーンをバットに入れ、霧吹きにて水を噴霧し転がしながら基体への酸化チタン粉末の固定を進行させた。酸化チタン固定の造粒シラスバルーンは $110^\circ\text{C}$ で $1$ 時間乾燥後、 $550^\circ\text{C}$ 、 $2$ 時間の熱処理を行い光触媒体を得た。

#### 【0080】比較例1

実施例1の造粒シラスバルーンにかえて、園芸用軽石のひゅうが土を使用した以外は実施例1と同様に行った。

#### 【0081】比較例2

造粒シラスバルーンのみ

#### 【0082】比較例3

実施例1の酸化チタンをアクリル、アクリルメラミン及びウレタン樹脂に分散させた塗料を基体に塗布した。

#### 【0083】試験例

##### 1. 剥離試験

走査型電子顕微鏡観察より、光触媒体における基体表面上への光触媒粒子の固定化を確認した後、光触媒体を水中に入れ $10$ 分間超音波をかけ、光触媒体を水と分離した後の、水の透過率を測定した。透過率 $95\%$ 以上を○、 $95\%$ 未満を×とする。

##### 10 【0084】2. アセトアルデヒドの分解試験

光触媒体 $0.37\text{g}$ を $100\text{ml}$ のバイエル瓶に入れ、アセトアルデヒドを瓶内のガス濃度が $2000\text{ppm}$ になる量注入し、瓶の外から波長 $350\text{nm}$ の紫外線を $6.3\text{mW}/\text{cm}^2$ 、 $1$ 時間照射した後、瓶内の空気を柳本製作所製ガスクロマトグラフG3800（検出器FID）で測定した。

##### 【0085】3. 藻の発生試験

ガラス製試験官に光触媒体と水 $20\text{ml}$ を入れて、室外に一週間放置し、藻の発生の有無を観察した。

##### 【0086】4. 光触媒体耐候性試験

20 光触媒体にスガ試験機（株）製デューパネル光コントロールウェザーメーターを使用して、 $500$ 時間の紫外線照射を行った後、光触媒体表面の色調の変化を調べ、1記載の剥離試験条件に準じ、剥離試験を行い透過率を測定した。視覚的に変色が認められず、剥離試験での透過率が $95\%$ 以上である場合を○とし、変色が認められるかもしくは、剥離試験による透過率が $95\%$ 未満の場合を×とする。

##### 【0087】5. 水中における $\text{Se}^{4+}$ 還元試験

30  $\text{Na}_2\text{SeO}_4$ を蒸留水中に溶解し、 $100\text{mg Se}/\text{l}$ のセレン酸溶液を調整した。調整したセレン酸溶液 $50\text{ml}$ を $100\text{ml}$ 三角フラスコに分取し、 $2.5\text{mmol}$ の硫酸ヒドラジンを添加した。回転子を入れた後、光触媒体試料の約 $0.30\text{g}$ を入れ、マグネチックスターラーで攪拌しながら、上部より $350\text{nm}$ の紫外線を $10.0\text{mW}/\text{cm}^2$ 、 $10$ 時間照射した後、 $0$ 価に還元した金属セレンをミリポアフィルターで濾過し、溶液中の $\text{Se}^{4+}$ の濃度を日本ジャーレルアッシュ（株）製ICAP-575型で測定した。1～5の試験結果を表1に示す。

#### 【0088】

40 【表1】



13 試料	透過率 アセトアルデヒド濃度 (ppm)	藻の発生 耐候性	Se <sup>6+</sup> 濃度 (ppm)
実施例 1	○ 0	無	○ 9
2	○ 120	無	○ 24
3	○ 220	無	○ 42
4	○ 170	無	○ 29
5	○ 0	無	○ 5
6	○ 150	無	○ 32
比較例 1	× 1000	無	× 90
2	— 2000	有	— 100
3	× 1500	有	× 95

【0089】表1の結果により、実施例の試料は、比較例のものより、透過率が大きく、藻の発生も無く、また、耐候性も良好で、アセトアルデヒド、Se<sup>6+</sup>濃度も低いことが判明した。

【0090】

【発明の効果】本発明の光触媒体は、中空状ガラス粒子基体の表面に、無機物質を結合剤として光触媒粒子を固定させているので、前記ガラスと無機物質とのマッチングが良好となるため、光触媒粒子が強固に固定され、光触媒粒子の高い光触媒活性が失われることなく、安価にて、長期間にわたって光触媒粒子を固定することができる。

【0091】また、中空状ガラス粒子基体として、中空シラスバルーンを用い結合剤としての無機物質をシリカとした場合には、基体であるシラスバルーン表面の光触媒粒子含有のシリカ膜と、シリカを主成分とするシラスバルーンとの固定性は特に良好なものとなり、さらに良好に光触媒粒子を固定することができる。また、中空シラスバルーン表面に無機物質を結合剤として光触媒粒子を固定させることにより、光触媒の有効表面積を大きくすることができる。

【0092】さらに、シラスバルーンを造粒した造粒シラスバルーンを基体とするとより、光触媒体とガスおよび水溶液の被処理物との分離を容易にすることができ、またカラム中で使用する際、簡便で操作性に優れたものとなる。

【0093】一方、本発明の光触媒体の製造方法によれば、ケイ酸エステルの加水分解で生成したシリカゾルからの脱水やアルコールの蒸発、及び有機溶剤の蒸発で多孔質となったシリカ膜に包含された光触媒粒子が雰囲気

のガス、表面に付着した細菌等と接触し易いため、これらを効率よく分解、殺菌することができる。

【0094】また、本発明の光触媒体の製造方法において、フリットを用いることにより、使用中に光触媒体表面から剥離し、光触媒能を劣化させることなく固体—気体、又は固体—液体分離を困難にすることがない。

【0095】さらに、本発明の光触媒体は、紫外線の照射による光触媒効果でアルデヒド、メルカプタン等の悪臭ガスの除去及び殺菌性に優れた効果を示すとともに、光触媒体の加工性、耐候性及び被処理物との分離操作性に優れたものとなるため、有害ガスの分解・除去に好適である。

【0096】また、本発明の光触媒体では、その光触媒体の見かけ比重を任意に調整することができるため、見かけ比重が1より大きくして光触媒体を水底に沈ませたり、1以下にして処理水中に光触媒体を浮遊させたり、浮上させたりして液との接触を一層良くすることができ、光触媒機能を向上させることができる。

【0097】さらに、光触媒粒子として酸化チタンや酸化亜鉛を用いた場合には、各種菌類に対し殺菌効果を有しているため、見かけ比重を調整することにより、培養液槽中の任意の位置に存在させて植物病原菌を効率よく殺菌することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の水耕栽培培養液の殺菌方法の一実施例を示す装置である。

【符号の説明】

- 1 培養液タンク
- 4 紫外線殺菌灯
- 5 光触媒体

【図 1】

